

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-073439

(43)Date of publication of application : 04.04.1987

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26

(21)Application number : 60-211471

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1985

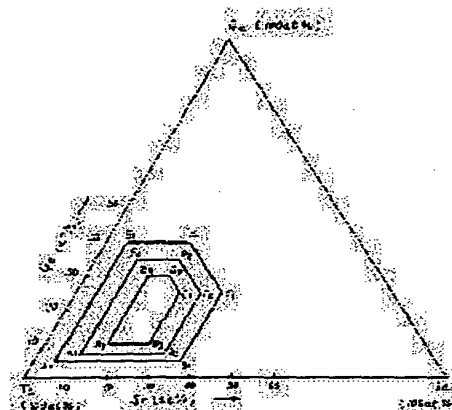
(72)Inventor : KIMURA KUNIO  
YAMADA NOBORU  
TAKAO MASATOSHI  
SANAI SUSUMU

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEMBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled member having excellent resistance to heat and humidity and wherein a film is not broken even when recording and erasing are repeated by forming a thin film wherein the ratio in the number of atoms of the essential components, Te, Ge and Se, and the concn. of Bi are specified.

**CONSTITUTION:** The recording layer consists of a Te-Ge-Se-Bi composition, the ratio in the number of atoms of Te, Ge and Se are regulated within the region connecting points A1, B1, C1, D1 and E1 in the figure and the layer is formed with a material contg. 15W35at% Bi. Namely, Bi is added to the Te-Ge-Se system having a high crystallization transition temp. to fix an excess of Te. Bi forms a compd. (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) with Te and the m.p. of the (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) is at 585° C at the highest in the Bi-Te system contg. ≥50% Te. The m.p. is lower than those of Te-Ge and Te-Sn by about 200° C. Accordingly, the addition of Bi enables the fixation of an excess of Te without raising the m.p. of the film with Te as the base material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



734

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-73439

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月4日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

A-8421-5D  
7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 光学情報記録部材

⑯ 特 願 昭60-211471

⑰ 出 願 昭60(1985)9月25日

⑱ 発 明 者	木 村 邦 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	山 田 昇	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	高 尾 正 敏	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	佐 内 進	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外 1 名	

明 細 書

1、発明の名称

光学情報記録部材

2、特許請求の範囲

(1) Te, Ge, Se, Bi を主成分とし、Te, Ge, Se の原子数比が第1図における、

$A_1(Te_{90}Ge_{5}Se_5)$ ,  $B_1(Te_{60}Ge_{5}Se_{35})$ ,

$C_1(Te_{40}Ge_{25}Se_{35})$ ,  $D_1(Te_{10}Ge_{40}Se_{50})$ ,

$E_1(Te_{35}Ge_{40}Se_5)$  の各点で囲まれる領域内に

あり、Bi の濃度 (at%) が全体の組成を

$(Te_xGe_ySe_z)_{100-m}Bi_m$  と表したとき、

$15 \leq m \leq 35$  at% である薄膜を備えた光学情報記録部材。

(2) Te, Ge, Se の原子数比が第1図における、

$A_2(Te_{85}Ge_7Se_{10})$ ,  $B_2(Te_{45}Ge_7Se_{50})$ ,

$C_2(Te_{45}Ge_{30}Se_{25})$ ,  $D_2(Te_{45}Ge_{35}Se_{20})$ ,

$E_2(Te_{55}Ge_{35}Se_{10})$  の各点で囲まれる領域内

に有って、Bi の濃度 (at%) が  $15 \leq m \leq 30$  at%

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項

記載の光学情報記録部材。

(3) Te, Ge, Se の原子数比が第1図における、

$A_3(Te_{75}Ge_{10}Se_{15})$ ,  $B_3(Te_{45}Ge_{10}Se_{45})$ ,

$C_3(Te_{50}Ge_{25}Se_{25})$ ,  $D_3(Te_{50}Ge_{30}Se_{20})$ ,

$E_3(Te_{55}Ge_{30}Se_{15})$  の各点で囲まれる領域内

に有って、Bi の濃度 (at%) が、 $15 \leq m \leq 25$  at%

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項

記載の光学情報記録部材、

(4) 組成を  $(Te_{80-p}Ge_pSe_{20})_{100-m}Bi_m$  と表し

たとき、 $10 \leq p \leq 25$ ,  $15 \leq m \leq 25$  at%

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項

記載の光学情報記録部材。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光、熱などを用いて高速かつ、高密度に情報を記録、消去、再生可能な光学情報記録部材に関するものである。

従来の技術

近年、情報量の増大化、記録、再生の高速化、高密度化に伴ない、レーザ光線を利用した光ディスクが注目されている。光ディスクには、一度の

み記録可能な追記型と、記録した信号を消去し何度でも使用可能な書き換え可能なものがある。追記型光ディスクには、記録信号を穴あき状態として、再生するものや、凹凸を生成させて再生するものがある。書き換え可能なものとしてはカルコゲン化物を用いる試みがあり、 $\text{Te}-\text{Ge}$  を初めとして、これに  $\text{As}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  などを添加した例が知られている。

これに対し、本発明者らは先に、 $\text{Te}-\text{TeO}_2$  のような酸化物を含んだ系の相転移による反射率変化を信号とする方式を提案した。さらに、相転移を利用した書き換え可能な光ディスクとして、 $\text{Te}-\text{TeO}_2$  に対し各種添加物を添加 ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Se}$  など) した例がある。これらの記録部材の特徴は、 $\text{C/N}$  が高く、耐湿性に対しても優れるという特徴を有している。

#### 発明が解決しようとする問題点

カルコゲン化物よりなる書き換え可能な情報記録部材は、一般的に、記録、消去の繰返しに対する安定性が悪いといった特徴を有する。この理

酸化物を含んだ記録部材にも、以下に記述する欠点がある。すなわち、消去率が録再消去の繰返しによって低下することである。

書き換え可能な光ディスクは、通常、初期状態を結晶状態とし、記録状態を非晶質として記録を行なう。消去は初期状態と同様に結晶質とする。この記録部材の結晶質-非晶質間の相転移は、レーザの徐冷-急冷の条件変化によって達成される。すなわち、レーザ光による加熱後、徐冷によって結晶質となり急冷によって非晶質となる。したがって記録、消去の繰返しによって、膜は何度も結晶質、非晶質状態を経ることになる。この場合、膜に酸化物が存在すると、膜の粘性が高いため、カルコゲン化物の泳動性が少なくなり、膜組成の偏析が生じやすくなる。さらに、酸化物の存在は膜自身の熱伝導が悪くするので、レーザ光の入射側と反対側の膜厚間で温度分布差を生じ、膜組成の偏析はやはり生ずる。こうした理由により、酸化物を含んだ膜は、記録、消去の繰返しによって次第に特性が変化するなどの欠点を有していた。

由は、 $\text{Te}$ ,  $\text{Ge}$  とその他の添加成分が、数度のくり返しによって、膜が相分離を生じてしまい、初期とくり返し後では膜の構成成分が異なることに帰因すると思われる。消去可能な光ディスクで相転移を利用する場合、通常は、未記録、消去状態を結晶質とし、記録状態を非晶質とする方法がとられる。この場合、記録はレーザ光で、一旦、膜を熔融させ急冷によって非晶質にする訳であるが、現在の半導体レーザにはパワーの限界があり、できるだけ融点の低い膜が、記録感度が高いことになる。このために、上述したカルコゲン化物よりなる膜は、記録感度を向上させるために、できるだけ融点の低い組成、すなわち、 $\text{Te}$  が多い膜組成となっている。 $\text{Te}$  が、他の添加成分より多いということは、くり返し特性においてそれだけ相分離が起こし易いことを意味する。したがって融点を下げるために添加した過剰の  $\text{Te}$  をいかに固定して動きにくい組成にするかが、くり返し特性や、 $\text{CNR}$ 、消去率の経時変動に大きな影響を及ぼすことになる。

本発明は、上述した酸化物を含む膜のくり返し特性を向上させることを目的とし、さらに、カルコゲン化物よりなる従来組成の欠点 ( $\text{C/N}$  が低い、消去率が充分ではない、耐湿性、耐熱性が悪い、くり返し特性が充分ではない) を克服したものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明における記録層は、 $\text{Te}-\text{Ge}-\text{Se}-\text{Bi}$  系の組成物であって、 $\text{Te}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Se}$  の原子数比が第1図の  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $D_1$ ,  $E_1$  の点を結んだ領域内にあるとともに、 $\text{Bi}$  の濃度が15~35at%である材料により構成される。

#### 作用

本発明の特徴は、結晶化転移温度が高い  $\text{Te}-\text{Ge}-\text{Se}$  系に  $\text{Bi}$  を添加して過剰の  $\text{Te}$  を固定することにある。 $\text{Bi}$  は  $\text{Te}$  と化合物 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) を形成し、 $\text{Te}$  濃度が50%以上の  $\text{Bi}-\text{Te}$  系では、融点が最も高い場合、( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )でも585°Cである。この温度は他の  $\text{Te}-\text{Ge}$ ,  $\text{Te}-\text{Sn}$ , などと比較しても200°C近くも低い。したがっ

て、Biの添加は、Teを母材とする膜の融点を上料させることなしに、過剰なTeを固定することが可能となる。

#### 実施例

本発明は、Te-Ge-Se-Biにより構成される。本発明においてTeは、Bi、あるいはGeと結合した状態で、記録前後によって光学的強度変化を呈する母材である。Seは単独でも、またTeとの化合物状態でも非晶質膜を作成することが容易である特徴を有するものの、逆に結晶化速度が遅いこと、結晶転移温度が低い(=100℃)ことなどの欠点を持つ。Te-SeにGeを添加することにより、結晶転移温度は上昇するが、結晶化速度は改善されず、光ディスクの実用上必要な結晶化速度(数百ns)は得られない。本発明はTe-Ge-Seで構成される、上述した特長、すなわち、結晶化転移温度が高いことを活かし、しかも欠点である結晶化速度が遅いことをBiを添加することにより、大巾に改善し、実用可能な書き換え可能な記録膜を提供しようとするものである。

量論に近い領域となる。この領域の特徴は、結晶化速度は速いものの、GeTeの融点が725℃と高いため、非晶質化が困難なことである。したがって、実用可能な領域で、結晶化、非晶質化を可能にするのはGe濃度が低く、Se濃度が高い領域である。

この領域の特徴は、結晶化温度は高いが、結晶化速度が遅いことである。Biの添加により、膜中で過剰なTeとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を形成し、結晶化を促進させることができる。Teとの化合物で、結晶化を促進する元素は、上述したBiに限らず、Sn、Pb、Pd、Ni、Co、Crなど種々の材料がある。こうした材料は、確かに、結晶化速度が速いという特徴を有し、添加量を限定することにより、追記型材料(W/O材料)となり得るが、書き換え可能な光ディスク材料としては適さない。その理由は、上述した元素とTeとで構成される合金の融点が高いことによる。

しかし、こうした材料でもレーザーパワーが強く、膜を十分に溶融させることが可能であれば、消去

る。

本発明において、Te、Ge、Se、Biは結晶状態において、GeTe、GeSe<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>などの結晶状態をとるものと思われる。この中で、GeSe<sub>2</sub>は非晶質状態が安定で、結晶化温度は470℃程度であり、しかも結晶化速度は遅い。このため、膜中においては、主に結晶化転移温度を高め、非晶質化を容易にする役割を担っているものと思われる。Ge-Teは、GeとTeの比によって、結晶化が容易な領域と、困難な領域に別れる。すなわちGe-Te系で、非晶質状態が最も安定な領域は、Te濃度が70%程度のGeTe<sub>2</sub>が生成される領域である。この点を境にしてGeが増えると、(量論に近いGeTe濃度が増すと)、結晶化速度は速くなる。本発明においてGeはGeSe<sub>2</sub>としての他、GeTeを形成しており、Te-Ge-Se系においてGeTeは結晶化速度を向上させることに寄与しているものと思われる。しかしながら、Te-Ge-Seで構成される系では、実用可能な結晶化速度の速い組成は、Se量が少なく、GeTeの

可能なディスクとして使用することは可能である。現在、我々が実用上入手できる半導体レーザーは、波長が830nmでパワーは30mW程度であり、Te、Ge、Seの量論に近い組成(TeGe、GeSe<sub>2</sub>)を溶融させることは困難である。(融点が800℃程度)Te-Ge-Seで記録、消去可能な領域は、Teが非常に多い領域(80at%以上)にあるが、この領域の組成は転移温度が低く、熱的に不安定であること、Teが過剰なため、くり返してによって、TeとTeGeあるいはGeSe<sub>2</sub>に膜が相分離を起こしやすいことなどの欠点を有している。

本発明のBiは、この過剰のTeをBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>として安定化させる働きを有する。BiはTeとの合金系ではTeが50at%以上では、融点が585℃以下で、Biを添加してもTeの融点が451℃なので、融点をそれ程上昇させることはない。そのため、Biを添加した膜は現行の半導体レーザーパワーでも十分に溶融させることが可能である。しかも熱的に不安定な過剰TeをBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>として

結合させているため、熱的に安定で、かつ、記録、消去のくり返しによっても相分離を生ずることなく、長期に亘って安定な膜となる。

Biの添加量は、Ge、Seと結合した残りの過剰Teを固定化するので、必要なBi濃度は $Te/(Ge+Se)$ の量に支配される。

すなわち、Biの添加量は、Ge-Te-Se系の組成比により異なる。例えば、比較的Se成分の多い領域( $Se \geq 25at\%$ )においては、非晶質として安定なので、結晶化を促進させるBiの添加量は多くなる。(25~35at%)、逆にSe成分の少ない領域( $Se \leq 15at\%$ )では、比較的結晶化速度が速いので、少ないBi濃度(10~25at%)で充分である。同様に、Ge濃度の多い領域( $Ge \geq 25at\%$ )は、結晶化速度は速いので、Bi濃度は低く(10~25at%)Ge成分の少ない領域( $Ge \leq 10at\%$ )では結晶化が困難なので、比較的多いBi量を必要とする。

第1図に、本発明のTe-Ge-Sn-Biより構成される記録部材の適正範囲を示した。図はTe

質膜となり、結晶化が困難となる。線C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>よりTeが少ない場合、結晶化に必要なBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の量も少なくなるので、記録部と未記録部の信号のコントラスト比が低く、充分な記録特性が得られない。線D<sub>1</sub>E<sub>1</sub>よりGeが多い場合、この領域は、量論的なGeTeが生成する領域で、結晶化速度は上昇するが、融点の高いGeTeが多量に存在するので、非晶質化が困難となる。線A<sub>1</sub>E<sub>1</sub>よりSe量が少ない場合は、GeSe<sub>2</sub>量が少なくなるため、非晶化が困難となる。しかし同じA<sub>1</sub>E<sub>1</sub>線上でもGeが少ない場合はGeTe量が少いため、非晶質化は比較的容易であるが、結晶化転移温度が低くなる。

上述した傾向は、当然ながら、添加するBi量によって異なってくる。Te-Ge-Seからなる組成を限定しBi量を変化させると、Bi量が少ない場合は非晶質化が容易で、Bi量が増えるに従って結晶化が容易となる。この適正なBi量はTe、Ge、Seによって構成される膜の特性によって異なるが、本発明の範囲内では15~35at%

-Ge-Seより構成されているが、Bi濃度は第1図に示されたTe-Ge-Se組成に対し、15~35at%である。

(Bi濃度は $(Te_xGe_ySn_z)_{100-m}Bi_m$ で示した場合のmに相当、ただし、 $x+y+z=100$ )

第1図において各点は以下の組成である。

A<sub>1</sub>点 :  $Te_{90}Ge_5Se_5$

B<sub>1</sub>点 :  $Te_{40}Ge_5Se_{55}$

C<sub>1</sub>点 :  $Te_{40}Ge_{25}Se_{35}$

D<sub>1</sub>点 :  $Te_{40}Ge_{40}Se_{20}$

E<sub>1</sub>点 :  $Te_{55}Ge_{40}Se_5$

本発明は上記、Te-Ge-Seの三元系のA<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>E<sub>1</sub>点で囲まれた範囲内であって、かつ、Bi濃度が式 $(Te_xGe_ySe_z)_{100-m}Bi_m$ で表わした場合、mの値として15~35at%の範囲内にある。線A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>よりGeが少ない場合、膜はTe-Seが過剰となり、結晶化転移温度は低く(<120℃)、実用上安定な記録膜を得ることが困難である。線B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>よりSeが多い場合は、TeSe<sub>2</sub>、GeSe<sub>2</sub>の形成量が多くなり、安定な非晶

で、実用的な書き換え可能な記録膜が得られる。

以上述べた理由により、本発明は、第1図において、点A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>で囲まれた範囲内に限定される。すなわち、この領域内のTe-Ge-SeにBiを15~35at%添加した場合、実用上、結晶質と非晶質の可逆性を利用して、情報の記録、消去が可能となる。

次に第1図のA<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>あるいはA<sub>3</sub>-B<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>-D<sub>3</sub>-E<sub>3</sub>によって囲まれた領域について述べる。この領域は、第1図のA<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>で囲まれた範囲より、より実用的な組成範囲を示してある。

第1図においてA<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>各点の組成を以下に示す。

A<sub>2</sub> :  $Te_{85}Ge_7Se_{10}$

B<sub>2</sub> :  $Te_{45}Ge_7Se_{50}$

C<sub>2</sub> :  $Te_{45}Ge_{30}Se_{25}$

D<sub>2</sub> :  $Te_{45}Ge_{35}Se_{20}$

E<sub>2</sub> :  $Te_{55}Ge_{35}Se_{10}$

この各点で囲まれた領域におけるBi濃度は15

～30at%である。(ただし、 $(\text{Te}_x\text{Ge}_y\text{Se}_z)_{100-m}\text{Bi}_m$ における $m$ の値で、 $x+y+z=100$ とする。)

この領域の非晶質から結晶質への転移温度は130～170℃以内である。転移温度は $A_2$ が最も低く、線 $C_2D_2$ の方向に $\text{Se}$ 、 $\text{Ge}$ 濃度が増えるに従って温度は上昇する。結晶化を促進する上で必要な $\text{Bi}$ 濃度は、 $A_2$ 点に近い領域では少なく、線 $C_2D_2$ に近い領域では多くなる。すなわち、 $A_1$ に近い領域では、過剰の $\text{Te}$ が多く、結晶化速度は遅いので多くの $\text{Bi}$ 量を必要とせず、 $C_2D_2$ に近い領域は結晶化が困難なため、多くの $\text{Bi}$ 量を必要とする。

その結果、点 $A_1$ では $\text{Ge}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{GeSe}_2$ の量が少なく過剰 $\text{Te}$ も残存しているので安定な非晶質状態が形成されず、結晶転移温度は低くなる。 $A_2$ 点より $\text{Se}$ 量が多くなると( $B_2$ 点)転移温度は上昇するが、結晶化速度は遅くなる。 $A_2$ 点より $\text{Ge}$ が多くなると、転移温度は上昇し、結晶化温度も高くなるが、非晶質化が困難となる。すなわち、点

各々、最大で725℃、790°となる。それ故、 $\text{Bi}$ の添加は、熱的安定性を示す転移温度を上昇させる効果と、膜の融点を下げ、非晶質化を容易にするといった利点を有する。

以上述べた理由により、本発明の $\text{Te-Ge-Se-Bi}$ の最適組成は限定される。

次に本発明による光学情報記録部材の製法について述べる。

第2図は、本発明の記録層を用いて構成した光ディスクの断面の模式図である。図において、1、2は基板を表わしており、材質は、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ガラス、ポリエステル等の透明な基材を用いることが可能である。3は保護層で、種々の酸化物、硫化物、炭化物を用いることができる。この保護層2、4は記録膜3の記録、消去の繰り返しによる基材の熱劣化を防ぐものであり、さらに、記録膜3を湿度より保護するものである。したがって、保護層の材質、膜厚は、上述した観点より決定される。記録膜3は、蒸着、スパッタリング等によって形成される。蒸

$A_2-B_2-C_2-D_2-E_2$ で囲まれた点で、 $\text{Bi}$ 量が15～30at%である場合は、用途、目的に応じて、結晶化転移温度、結晶化速度の適正値を選択することが可能である。しかし、この $A_2-B_2-C_2-D_2-E_2$ 点で囲まれた領域内であっても、現在、市販されている半導体レーザ出力(25mW程度)で、全ての点で、録再が可能とは限らない。点 $A_1-B_1-C_1-D_1-E_1$ で囲まれた領域は、現行の半導体レーザパワーの範囲で録再が可能で、結晶化速度が速く、かつ熱的安定性を示す結晶化転移温度も高く(150～180℃)より実用的な領域である。この領域における必要な $\text{Bi}$ 量は15～25at%である。 $\text{Bi}$ の添加は $\text{Te-Ge-Se}$ だけよりなる系に比べ、結晶への転移温度を10～30℃高める働きを有する。しかも $\text{Bi}$ の添加によって膜の融点は下がるため、非晶質化に対しては都合がよい。この理由は、 $\text{Bi}$ は $\text{Te}$ 濃度に対して40%以下である場合、最大でも、融点が622℃以下であることに起因する。一方、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ などの場合は、 $\text{Te}$ 濃度に対し、50at%以下の場合、

滑りで行なう場合は各組成を単独に蒸着可能な4ソース蒸着機を用いるのが、均一膜を作成できるので望ましい。

本発明の記録膜3の膜厚は、保護層2、4の光学特性とのマッチング、すなわち、記録部と未記録との反射率の差が大きくとれる値とする。

以下、具体的な例で本発明を詳述する。

#### 実施例1

4源蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いて $\text{Te}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Bi}$ をそれぞれのソースから基材上に同時に蒸着した。用いた基材はφ8mmのガラスで、蒸着は真空度が $1 \times 10^{-5}$ Torr、基材の回転速度150rpmで行ない、膜厚は1000Åとした。各ソースからの蒸着速度は記録膜中の $\text{Te}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Bi}$ の原子数の割合を調整するため、変化させた。第1表の組成の割合は、この蒸着の速度より換算した値であるが、代表的な組成をX線マイクロアナライザー(XMA)で行なったところ、仕込値とほぼ同様の定量結果が得られた。したがって、表中の仕込み組成は、膜中でも同じと思わ

れる。

上記製法によって作成された試験片の評価方法を以下に記す。

#### 〔転移温度〕

転移温度とは、蒸着直後の非晶質状態の膜が熱によって結晶状態になる開始温度を意味する。測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、ヒーターにより試験片の温度を昇温速度  $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  で上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度とした。

転移温度が高いことは、膜が熱的に安定であることを意味する。

#### 〔黒化、白化特性〕

黒化特性とは、非晶質から結晶質への変態に対しての転移速度を示したもので、白化特性は結晶質から非晶質の転移速度を示したものである。

測定は、 $\phi 8\text{mm}$  のガラス片上の記録膜に、レンズを用いて、レーザー光を集光させ、サンプル片を上下、左右移動可能とした装置を用いて行なった。レーザー光のスポットは  $4.5 \times 0.4\text{mm}$ 、パルス巾

$200\text{ns}$ 、パワー密度  $10.6\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 、波長は  $900\text{nm}$  とした。黒化特性は、試験片を比較的、緩やかに移動させた場合の変態（非晶質から結晶質）の速度を観察し、速度が充分早く、かつ未記録部分と記録部分のコントラスト比が充分大きいものを◎とした。×は緩やかに移動させても、黒化しないもの、あるいは、コントラスト比が小さいものを示す。○、△は◎と×の中間に位置する。この定性的な表現において、実用可能な黒化特性は○以上である。

次に白化特性について述べる。白化特性を観る場合は、まず、一旦、黒化し、その上を試験片を速やかに移動させ、急冷状態を作り、白化（結晶質から非晶質）させる。白化状態が◎のものは、移動速度が比較的緩やかでも、白化し、しかも非晶質部分と結晶質部分のコントラスト比が大きいものを示し、×は全く白化しないものを示している。○と△は、◎と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、黒化、白化特性とも非常にすぐれている場合は、◎、◎となるが、実際

問題としては同じ移動速度で、どちらも◎となることはあり得ず、望ましい材料としては、◎、○あるいは◎、△と、多少黒化特性が優れているものである。

第1表に、本発明の範囲でBi濃度を30at%として作成した膜の転移温度と、黒化、白化特性の結果を示す。

(以下余白)

第 1 表

テスト No	組 成	転 移 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	黒化白化特性	
			黒 化 特 性	白 化 特 性
A <sub>1</sub>	(Te <sub>70</sub> Ge <sub>5</sub> Se <sub>5</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	120	◎	△
A <sub>2</sub>	(Te <sub>85</sub> Ge <sub>7</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	130	◎	△
A <sub>3</sub>	(Te <sub>75</sub> Ge <sub>10</sub> Se <sub>15</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	155	○-◎	○
B <sub>1</sub>	(Te <sub>60</sub> Ge <sub>5</sub> Se <sub>35</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	140	△	◎
B <sub>2</sub>	(Te <sub>65</sub> Ge <sub>7</sub> Se <sub>30</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	145	△	◎
B <sub>3</sub>	(Te <sub>65</sub> Ge <sub>10</sub> Se <sub>25</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	150	○	○
C <sub>1</sub>	(Te <sub>40</sub> Ge <sub>25</sub> Se <sub>35</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	200	△	○
C <sub>2</sub>	(Te <sub>45</sub> Ge <sub>30</sub> Se <sub>25</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	170	◎	△
C <sub>3</sub>	(Te <sub>50</sub> Ge <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	180	○-◎	○
D <sub>1</sub>	(Te <sub>40</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>20</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	150	◎	×~△
D <sub>2</sub>	(Te <sub>45</sub> Ge <sub>55</sub> Se <sub>20</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	155	◎	△
D <sub>3</sub>	(Te <sub>50</sub> Ge <sub>50</sub> Se <sub>20</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	165	◎	△~○
E <sub>1</sub>	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>5</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	165	◎	×~△
E <sub>2</sub>	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>55</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	165	◎	△
E <sub>3</sub>	(Te <sub>55</sub> Ge <sub>50</sub> Se <sub>15</sub> ) <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>	165	◎	△~○

第1表の結果より明らかなように、本発明の範囲にあるTe-Ge-Se-Bi系記録薄膜は、黒化及び白化が、それぞれ可能である。即ちこの範囲内にある記録部材は、加熱条件、例えば照射するレーザー光線の照射強度、照射時間を適当に選ぶことで非晶質状態と結晶状態のいずれの状態も、とることが可能であり、光学的に情報を記録し、かつ消去することが可能である。

本実施例においてはBiの濃度を20at%としたが、上述の黒化白化特性は、Biの濃度に強く依存する。一方、転移温度も又、それほど強くはないがBi濃度に依存する。

#### 実施例2

実施例1と同様の作成法、評価法を用い、Te-Ge-Se系にBiを添加した場合の濃度依存性について調べた結果を第2表に示す。一例として $Te_{40}Ge_{20}Se_{20}$ 組成を選び、Bi濃度を10~40at%の範囲で変化させる。

(以下余白)

第2表の結果から明らかなように、 $Te_{40}Ge_{20}Se_{20}$ に、Biを添加した場合、Bi濃度が15~35at%にある場合、レーザー光線によって、結晶化、非晶質化のいずれも可能であり、光学記録部材として有効である。

結晶-非晶質の相変態を記録原理として用いる場合、記録(非晶質化)速度は、照射部が熔融するまでの時間、消去(結晶化)速度は、原子配列の秩序が回復する時間に依存し、一般に前者は後者に比べて十分速い。従って本発明の組成領域を例えば光ディスクに適用する場合、主としてその消去速度がデバイスとしてのスペックを決定する。

即ち、デバイスとしての使用条件、例えば光ディスクの場合には、その回転速度記録半径(線速度)に応じて組成を選べば良い。即ち、Bi濃度の低い組成の場合には記録感度(白化感度)は高いが、消去感度(黒化速度)が低い。従って、回転速度が比較的遅い場合に有効である。逆に、Bi濃度の高い組成の場合には、消去感度(黒化速度)は十分であるので高速回転に適用可能である。た

表 2

黒化白化特性	白化特性		転移温度 (°C)	Bi濃度 (at%)	組成	デバイス No.
	黒化特性	白化特性				
	×	◎	200	10	$(Te_{40}Ge_{20}Se_{20})_{100-x}Bi_x$	1
	○	◎	190	15		2
	○-◎	◎	180	20		3
	◎	○	160	25		4
	◎	△-○	140	30		5
	◎	△	125	35		6
	◎	×	100	40		7

だし、この場合は、やや大きい記録パワーを必要とする。

Biの添加効果は、Ge-Te-Se系の組成比によりやや異なっている。例えば、比較的Se成分の多い領域( $Se \geq 25at\%$ )においては比較的Bi濃度の高い領域20~35at%が良好な特性を示し、比較的Se成分の少ない領域( $Se \leq 15at\%$ )においては比較的Bi濃度の低い領域10~25at%が良好な特性を示した。同様に、比較的Ge成分の多い領域( $Ge \geq 25at\%$ )においては比較的Bi濃度の低い領域(10~25at%)、Ge成分の少ない領域( $Ge \leq 10at\%$ )においては比較的Bi濃度の高い領域(20~35at%)が良好な特性を示した。

#### 実施例3

基材として光ガイド用のトラックを備えた1.2オメガ200mmのポリカーボネイト樹脂基材を用い、記録膜として、 $(Te_{40}Ge_{20}Se_{20})_{80}Bi_{20}$ の薄膜を用いて光ディスクを試作した。

まず、基材上に耐熱層としてZnS薄膜を900Å

蒸着し、その上に記録層を約1000Åの厚さに蒸着し、更にその上に、同じく耐熱層としてZnS薄膜を1800Å蒸着した。

この光ディスクの基板側から、光学系を用いて絞り込んだレーザー光線を照射して信号を記録し、直ちに消去を行なった。記録に先立って、スポット形状が1μm×10μmの長楕円形のレーザー光線を14mWの強さでトラックにそって照射し、トラック内の記録膜を結晶化し、次に0.9μmφに絞り込んだレーザー光線を8mWの強さで照射した。記録周波数は2MHz、ディスクの回転速度は5m/sである。このとき照射部は非晶質化され、トラックに沿って信号が記録された。スペクトラムアナライザーで、C/Nを測定したところ、50dBが得られた。このトラック上に、前述の長楕円スポットを照射したところ、信号は完全に消去された。

#### 実施例4

実施例3における光ディスクを用いて、寿命試験を80℃、60%RHの条件下で行なった。

試験方法は、予じめ情報を記録しておき、上記条件で保持後のC/Nの劣化をみた。1ヶ月経過後のC/Nの低下は-0.5dBと無視できる程度であった。

#### 実施例5

実施例3における光ディスクの記録、消去の繰り返し特性を評価した。

10万回記録、消去を繰り返した後のC/Nの低下は、約1dB程度であった。

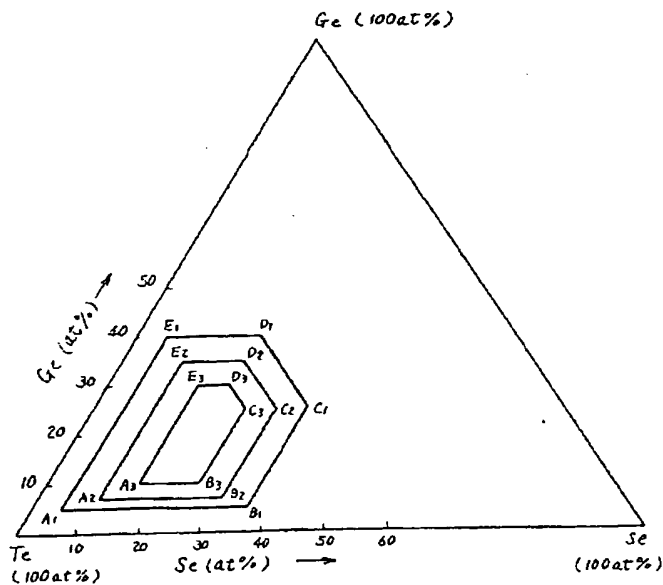
#### 発明の効果

本発明によるTe-Ge-Se-Bi記録薄膜は、耐熱性及び耐湿性に極めて優れ、記録-消去を繰り返しても膜が破壊されることが無い。即ち、本発明によって実用上、極めて優れた光学情報記録部材が提供される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による光学情報記録部材の組成の範囲を示す組成図、第2図は本発明の一実施例における光学情報記録部材の構成を示した断面図である。

第 1 図



第 2 図

